

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2004年4月8日 (08.04.2004)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2004/028967 A1

(51) 国際特許分類: C01B 31/04
(21) 国際出願番号: PCT/JP2003/012256
(22) 国際出願日: 2003年9月25日 (25.09.2003)
(25) 国際出願の言語: 日本語
(26) 国際公開の言語: 日本語
(30) 優先権データ:
特願2002-280629 2002年9月26日 (26.09.2002) JP
(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): オイレス工業株式会社 (OILES CORPORATION) [JP/JP]; 〒105-8584 東京都港区芝大門1丁目3番2号 Tokyo (JP).
(72) 発明者; および
(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 久保田 修市 (KUBOTA, Shuichi) [JP/JP]; 〒252-0811 神奈川県藤沢

市 桐原町8番地 オイレス工業株式会社藤沢事業場内 Kanagawa (JP). 黒瀬 謙平 (KUROSE, Kouhei) [JP/JP]; 〒252-0811 神奈川県藤沢市桐原町8番地 オイレス工業株式会社藤沢事業場内 Kanagawa (JP).

(74) 代理人: 高田 武志 (TAKADA, Takeshi); 〒107-0062 東京都港区南青山5丁目12番6号 英ビル3階 Tokyo (JP).

(81) 指定国 (国内): CN, JP, US.

(84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR).

添付公開書類:
— 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: HEAT-RESISTANT EXFOLIATED GRAPHITE SHEET

(54) 発明の名称: 耐熱性膨張黒鉛シート

(57) Abstract: A heat-resistant exfoliated graphite sheet which comprises an exfoliated graphite and, dispersed therein, an organic phosphorus compound in a proportion of 0.1 to 10 wt %; and a method for producing the heat-resistant exfoliated graphite sheet which comprises treating a graphite material with an strong acid to prepare an acid-treated graphite material, mixing the acid-treated graphite material homogeneously with a predetermined amount of an organic phosphorus compound by agitating, subjecting the resulting mixture to a heat treatment at a temperature of 950 to 1200°C for 1 to 10 seconds, to generate a decomposition gas and expand the space between graphite layers by the pressure of the gas, thereby preparing exfoliated graphite particles expanded with a magnification of 200 to 300, and then pressing and forming the exfoliated graphite particles. The heat-resistant exfoliated graphite sheet exhibits excellent resistance to oxidation loss even at a temperature higher than 700°C.

(57) 要約:

本発明は、有機リン化合物が0.1～10重量%の割合で分散含有されている耐熱性膨張黒鉛シートに関するものであり、700℃を超える高温領域においても耐酸化消耗性に優れた耐熱性膨張黒鉛シートが提供される。本発明の耐熱性膨張黒鉛シートは、黒鉛原料を強酸で処理した酸処理黒鉛原料に、有機リン化合物を所定量配合し均一に攪拌混合して混合物を得たのち、この混合物を950～1200℃の温度で1～10秒間加熱処理して分解ガスを発生せしめ、そのガス圧により黒鉛層間を拡張して膨張倍率200～300倍の膨張黒鉛粒子を得、この膨張黒鉛粒子を加圧成形することにより製造できる。

明細書

耐熱性膨張黒鉛シート

技術分野

本発明は、耐熱性膨張黒鉛シート、詳細には高温時での耐酸化消耗性に優れた耐熱性膨張黒鉛シートに関する。

背景技術

膨張黒鉛シートは、天然黒鉛、キッシュ黒鉛、熱分解黒鉛等の黒鉛を、濃硫酸、濃硝酸、濃硫酸と塩素酸カリウム、濃硫酸と硝酸カリウム、または過酸化水素等の強酸化剤、臭素あるいは塩化アルミニウム等のハロゲン化物で処理することにより層間化合物を形成し、この層間化合物の形成された黒鉛粒子（酸処理黒鉛原料）を急激に加熱、例えば950℃以上の高温で1～10秒間加熱処理して分解ガスを発生せしめ、そのガス圧により黒鉛層間を拡張して膨張黒鉛粒子を形成し、この膨張黒鉛粒子を結合剤の存在下または不存在下で圧縮成形ないしロール成形して形成される。このようにして製造された膨張黒鉛シートは、黒鉛自体が具有する耐熱性を有し、また可撓性を有することから曲げ加工、圧縮成形加工等の造形性に優れており、例えばガスケット、シーリング、断熱材、クッション材等の広い分野

において使用されている。

この膨張黒鉛シートを形成する膨張黒鉛粒子としては、その膨張倍率が20～70倍程度の低いものと、その膨張倍率が200～300倍程度の高いものとが使用される。前者の膨張倍率が低い膨張黒鉛粒子を使用したものでは、シート化するにあたり結合剤の使用を余儀なくされるため、膨張黒鉛シートの純度低下及び物性低下を来す。

これに対し、後者の膨張倍率が高い膨張黒鉛粒子を使用したものでは、結合剤を使用することなく膨張黒鉛粒子のみでシート化することができるため、膨張黒鉛シートの純度が高く、各種の物性に優れたものとなる。

上述した膨張黒鉛シート、とくに膨張倍率が高倍率の膨張黒鉛粒子から製造された膨張黒鉛シートは各種の物性に優れているが、その使用条件が空気中であって、700℃を超える高温領域での使用においては、耐熱性に問題があり、結果として黒鉛の酸化消耗を惹起するという、所謂酸化消耗率が高いという欠点がある。

この欠点を解消するべく、低い膨張倍率の膨張黒鉛粒子を用い、この膨張黒鉛粒子にリン酸またはリン酸塩を含有させて黒鉛の酸化を抑制させた膨張黒鉛シートが提案されている（特公昭54-30678号公報所載）。このものではリン酸又はリン酸塩を使用することにより、接着剤を使用することなくシート化できる旨開示されているが、た

とえシート化できても基本的に接着剤を使用していないので、膨張黒鉛シートとしての各種物性、とくに機械的特性、シートの均一性等において必ずしも満足の行くものではない。加えて、耐酸化性が向上されている旨開示されているが、長時間暴露した場合は、酸化消耗が激しく、決して満足の行くものではない。

本発明は上記実情に鑑みなされたものであり、その目的とするところは、700℃を超える高温領域においても黒鉛の酸化抑制作用を発揮し、耐酸化消耗率の高い耐熱性膨張黒鉛シートを提供することにある。

発明の開示

本発明の第一の態様の耐熱性膨張黒鉛シートは、有機リン化合物が0.1～10重量%の割合で分散含有されてなる。

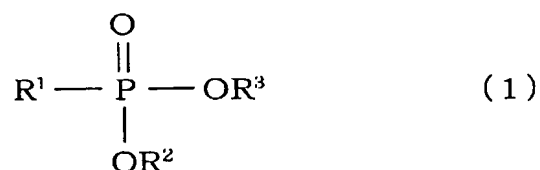
第一の態様の耐熱性膨張黒鉛シートによれば、当該シート中に分散含有された有機リン化合物により耐熱性が付与されているとともに、常温から700℃を超える広い温度領域においても耐酸化消耗率が高く、各種の用途に適用することができる。また、当該シートはこの種の膨張黒鉛シートに要求される、例えば可撓性、易加工性等の諸性質を具備しているので、用途に応じた形状への造形が可能である。

当該シート中に分散含有される有機リン化合物の含有量の多寡が当該シートの耐熱性及び酸化消耗率に影響を与えるものである。有機リン化合物の含有量が0.1重量%未満では、耐熱性に充分寄与せず、該シートの耐酸化消耗率を著しく向上させることができず、また含有量が10重量%を超えると耐熱性のそれ以上の向上は望めず、また耐酸化消耗率のそれ以上の向上に効果が認められない。また、含有量が10重量%を超えると、該シートを硬くする傾向を示し、該シートの具有する可撓性を阻害することになる。

膨張黒鉛の酸化消耗を好ましく低減させる有機リン化合物は、本発明の第二の態様の耐熱性膨張黒鉛シートのように、有機ホスホン酸及びそのエステル、有機ホスフィン酸及びそのエステル、リン酸エステル、亜リン酸エステル並びに次亜リン酸エステルから選択される。

有機ホスホン酸及びそのエステルとしては、本発明の第三の態様の耐熱性膨張黒鉛シートのように、下記一般式

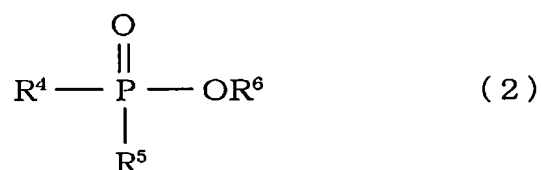
(1) で表される有機ホスホン酸及びそのエステルが好適に使用される。



〔式(1)中、R¹は炭素数1～10のアルキル基、炭素数6～18のアリール基又は炭素数1～10のアルキレン

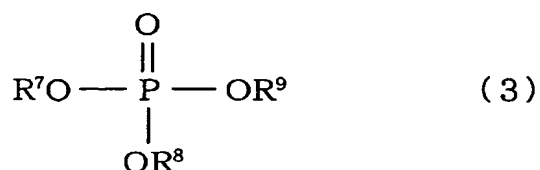
部と炭素数 6 ～ 18 のアリール部とからなるアラルキル基であり、 R^2 及び R^3 は水素原子、炭素数 1 ～ 10 のアルキル基、炭素数 6 ～ 18 のアリール基又は炭素数 1 ～ 10 のアルキレン部と炭素数 6 ～ 18 のアリール部とからなるアラルキル基である。]

有機ホスフィン酸及びそのエステルとしては、本発明の第四の態様の耐熱性膨張黒鉛シートのように、下記一般式 (2) で表される有機ホスホン酸及びそのエステルが好適に使用される。



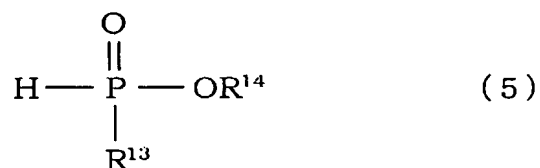
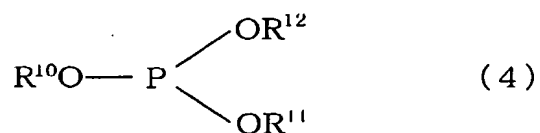
[式 (2) 中、 R^4 は炭素数 1 ～ 10 のアルキル基、炭素数 6 ～ 18 のアリール基又は炭素数 1 ～ 10 のアルキレン部と炭素数 6 ～ 18 のアリール部とからなるアラルキル基であり、 R^5 及び R^6 は水素原子、炭素数 1 ～ 10 のアルキル基、炭素数 6 ～ 18 のアリール基又は炭素数 1 ～ 10 のアルキレン部と炭素数 6 ～ 18 のアリール部とからなるアラルキル基である。]

リン酸エステルとしては、本発明の第五の態様の耐熱性膨張黒鉛シートのように、下記一般式 (3) で表されるリン酸エステルが好適に使用される。



〔式（３）中、 R^7 、 R^8 、 R^9 は、水素原子、炭素数１～１０のアルキル基、炭素数６～１８のアリール基又は炭素数１～１０のアルキレン部と炭素数６～１８のアリール部とからなるアラルキル基である。ただし、すべて水素原子の場合を除く。〕

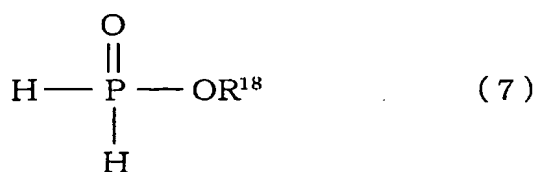
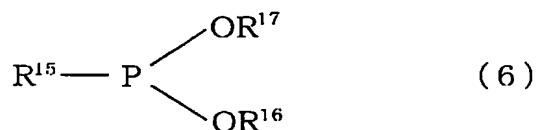
亜リン酸エステルとしては、本発明の第六の態様の耐熱性膨張黒鉛シートのように、下記一般式（４）で表される亜リン酸トリエステル並びに下記一般式（５）で表される亜リン酸ジエステル及び亜リン酸モノエステルが好適に使用される。



〔式（４）、（５）中、 R^{10} 、 R^{11} 、 R^{12} は、炭素数１～１０のアルキル基、炭素数６～１８のアリール基又は炭素数１～１０のアルキレン部と炭素数６～１８のアリール

部とからなるアラルキル基であり、 R^{13} 、 R^{14} は、水素原子、炭素数 1 ～ 10 のアルキル基、炭素数 6 ～ 18 のアリール基又は炭素数 1 ～ 10 のアルキレン部と炭素数 6 ～ 18 のアリール部とからなるアラルキル基である。ただし、 R^{13} 、 R^{14} 共に水素原子の場合を除く。]

次亜リン酸エステルとしては、本発明の第七の態様の耐熱性膨張黒鉛シートのように、下記一般式 (6) で表される次亜リン酸ジエステル (ホスホナイト) 又は下記一般式 (7) で表される次亜リン酸モノエステルが好適に使用される。



〔式 (6)、(7) 中、 R^{15} は、水素原子、炭素数 1 ～ 10 のアルキル基、炭素数 6 ～ 18 のアリール基又は炭素数 1 ～ 10 のアルキレン部と炭素数 6 ～ 18 のアリール部とからなるアラルキル基であり、 R^{16} 、 R^{17} 、 R^{18} は、炭素数 1 ～ 10 のアルキル基、炭素数 6 ～ 18 のアリール基又は炭素数 1 ～ 10 のアルキレン部と炭素数 6 ～ 18 のア

リール部とからなるアラルキル基である。]

本発明によれば、酸処理黒鉛原料に所定量の有機リン化合物を配合することにより、700℃を超える温度においても耐酸化消耗率が高い耐熱性膨張黒鉛シートを提供することができる。

以下、本発明及び本発明の実施の形態を更に詳細に説明する。なお、本発明はこれらの実施の形態に何等限定されないものである。

図面の簡単な説明

図1は、膨張黒鉛シートの可撓性を評価する試験装置の一例を示す図面である。

発明を実施するための最良の形態

本発明の耐熱性膨張黒鉛シートの製造方法について説明する。

<耐熱性膨張黒鉛シートの製造方法：I>

濃度98%の濃硫酸300重量部を攪拌しながら、酸化剤として過酸化水素の60%水溶液5重量部を加え、これを反応液とする。この反応液を冷却して10℃の温度に保持し、粒度30～80メッシュの鱗片状天然黒鉛粉末を添加し、30分間反応を行う。反応後、吸引濾過して酸処理

黒鉛を分離し、該酸処理黒鉛を水で10分間攪拌して吸引濾過するという洗浄作業を2回繰り返す、酸処理黒鉛から硫酸分を十分除去する。ついで、硫酸分を十分除去した酸処理黒鉛を110℃の温度に保持した乾燥炉で3時間乾燥し、これを酸処理黒鉛原料とする。

酸処理黒鉛原料を攪拌しながら、該酸処理黒鉛原料に有機リン化合物の粉末又は溶液を所定量の割合で配合し、均一に攪拌して混合物を得る。この混合物を、950～1200℃の温度で1～10秒間加熱（膨張）処理して、分解ガスを発生せしめ、そのガス圧により黒鉛層間を拡張して膨張黒鉛粒子（膨張倍率200～300倍）を形成する。この膨張黒鉛粒子を双ローラー装置に供給してロール成形し、所望の厚さの耐熱性膨張黒鉛シートを作製する。

<耐熱性膨張黒鉛シートの製造方法：II>

前記製造方法Iと同様にして酸処理黒鉛原料を作製する。この酸処理黒鉛原料を950～1200℃の温度で1～10秒間加熱（膨張）処理して、分解ガスを発生せしめ、そのガス圧により黒鉛層間を拡張して膨張黒鉛粒子（膨張倍率200～300倍）を形成する。このようにして得た膨張黒鉛粒子に有機リン化合物の粉末又は溶液を所定量の割合で配合し、均一に攪拌して混合物を得る。この混合物を双ローラー装置に供給してロール成形し、所望の厚さの耐

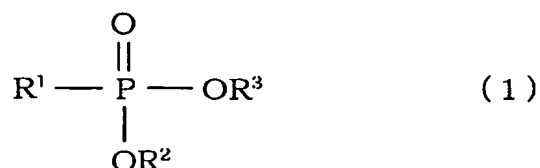
熱性膨張黒鉛シートを作製する。

上記製造方法 I 及び製造方法 I I で作製した耐熱性膨張黒鉛シートは、所定量の有機リン化合物及び膨張黒鉛を含んでおり、可撓性を有するシートである。

耐熱性膨張黒鉛シート中に分散含有された有機リン化合物は、膨張黒鉛の 700℃を超える高温における酸化消耗を抑制する作用を発揮するものであり、有機リン化合物の含有量は 0.1～10重量%、好ましくは 0.5～7.0重量%、さらに好ましくは 2.0～5.0重量%である。有機リン化合物の含有量の多寡は耐熱性膨張黒鉛シートの可撓性に影響を及ぼすものであり、その含有量が 10.0重量%を超えるとシート自体が硬く、脆くなる傾向を示し、各種用途に応じた形状等に形成する際の造形性や加工性を阻害することになる。また、有機リン化合物の含有量が 0.1重量%未満では、耐熱性を充分付与し難く、高温時の酸化抑制効果が充分ではない。

有機リン化合物としては、有機ホスホン酸及びそのエステル、有機ホスフィン酸及びそのエステル、リン酸エステル、亜リン酸エステル並びに次亜リン酸エステル等が挙げられる。

有機ホスホン酸及びそのエステルとしては、下記一般式(1)で表される有機ホスホン酸及びそのエステルが好適に使用される。

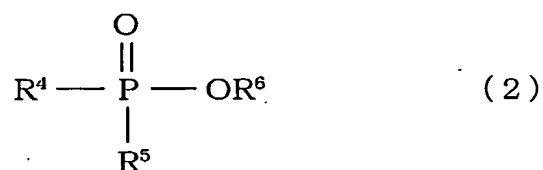


上式（１）中、 R^1 は炭素数１～１０のアルキル基、炭素数６～１８のアリール基又は炭素数１～１０のアルキレン部と炭素数６～１８のアリール部とからなるアラルキル基であり、 R^2 及び R^3 は水素原子、炭素数１～１０のアルキル基、炭素数６～１８のアリール基又は炭素数１～１０のアルキレン部と炭素数６～１８のアリール部とからなるアラルキル基である。

アルキル基としては、直鎖又は分岐鎖の、好ましくは炭素数１～１０、さらに好ましくは炭素数１～６のアルキル基（例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基等）であり、アリール基としては、好ましくは炭素数６～１８、さらに好ましくは炭素数６～１０のアリール基（例えば、フェニル基、ナフチル基、エチルフェニル基、トリル基、キシリル基等）であり、アラルキル基としては、そのアルキレン部が、直鎖又は分岐鎖の、好ましくは炭素数１～１０、さらに好ましくは炭素数１～６のアルキレンであり、アリール部が、好ましくは炭素数６～１８、さらに好ましくは炭素数６～１０のアリールである（例えば、ベンジル基、ナフチルメチル基等）。

具体例としては、メチルホスホン酸、エチルホスホン酸、フェニルホスホン酸、トリルホスホン酸、ベンジルホスホン酸、メチルホスホン酸メチル、メチルホスホン酸ジメチル、メチルホスホン酸ジフェニル、フェニルホスホン酸ジエチル等が挙げられる。

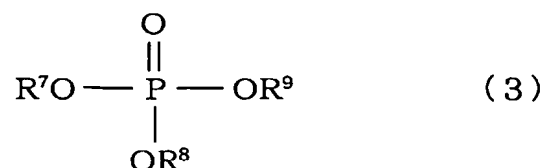
有機ホスフィン酸及びそのエステルとしては、下記一般式（２）で表される有機ホスホン酸及びそのエステルが好適に使用される。



上式（２）中、 R^4 は、アルキル基、アリール基又はアラルキル基を、 R^5 、 R^6 は、水素原子、アルキル基、アリール基又はアラルキル基である。アルキル基、アリール基及びアラルキル基については上記と同じである。

具体例としては、メチルホスフィン酸、エチルホスフィン酸、ジエチルホスフィン酸、メチルエチルホスフィン酸、フェニルホスフィン酸、メチルフェニルホスフィン酸、ジフェニルホスフィン酸、メチルホスフィン酸エチル、ジメチルホスフィン酸エチル、メチルホスフィン酸フェニル、フェニルホスフィン酸エチル等が挙げられる。

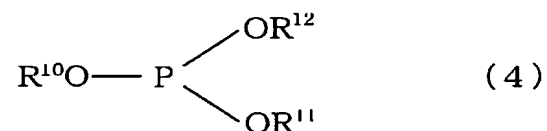
リン酸エステルとしては、下記一般式（３）で表されるリン酸エステルが好適に使用される。

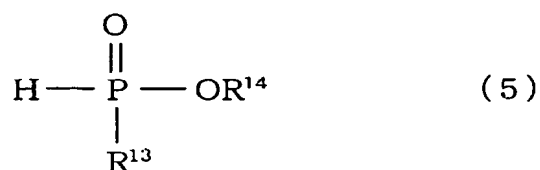


上式(3)中、 R^7 、 R^8 、 R^9 は、水素原子、アルキル基、アリール基又はアラルキル基である。ただし、すべて水素原子の場合を除く。

アルキル基、アリール基及びアラルキル基については上記と同様である。具体例としては、リン酸メチル、リン酸ブチル、リン酸フェニル、リン酸ジエチル、リン酸ジフェニル、リン酸ジベンジル、リン酸トリメチル、リン酸トリフェニル、リン酸ジフェニルクレジル、リン酸メチルジフェニル等が挙げられる。

亜リン酸エステルとしては、下記一般式(4)で表される亜リン酸トリエステル並びに下記一般式(5)で表される亜リン酸ジエステル及び亜リン酸モノエステルが好適に使用される。

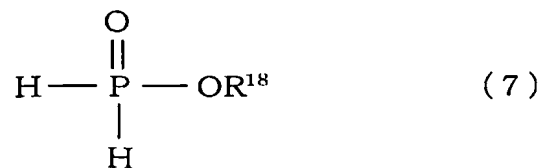
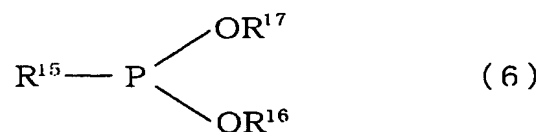




上式（４）、（５）中、 R^{10} 、 R^{11} 、 R^{12} は、アルキル基、アリール基又はアラルキル基であり、 R^{13} 、 R^{14} は、水素原子、アルキル基、アリール基又はアラルキル基である。ただし、 R^{13} 、 R^{14} 共に水素原子の場合を除く。

アルキル基、アリール基及びアラルキル基は、上記と同様である。具体例としては、亜リン酸トリメチル、亜リン酸トリフェニル、亜リン酸ジエチル、亜リン酸ジフェニル、亜リン酸ブチル、亜リン酸フェニル等が挙げられる。

次亜リン酸エステルとしては、下記一般式（６）で表される次亜リン酸ジエステル（ホスホナイト）又は下記一般式（７）で表される次亜リン酸モノエステルが好適に使用される。



上式（６）、（７）中、 R^{15} は、水素原子、アルキル基、

アリール基又はアラルキル基であり、 R^{16} 、 R^{17} 、 R^{18} は、アルキル基、アリール基又はアラルキル基である。

アルキル基、アリール基及びアラルキル基は、上記と同様である。具体例としては、ジメチルホスホナイト、ジフェニルホスホナイト、ジベンジルホスホナイト、ジエチルフェニルホスホナイト、次亜リン酸メチル、次亜リン酸エチル、次亜リン酸フェニル等が挙げられる。

以下、本発明を実施例によりさらに詳細に説明するが、本発明は、その要旨を超えない限り、以下の実施例に限定されるものではない。

実施例

実施例 1 ～ 8

濃度 98% の濃硫酸 300 重量部を攪拌しながら、酸化剤として過酸化水素の 60% 水溶液 5 重量部を加え、これを反応液とした。この反応液を冷却して 10℃ の温度に保持し、粒度 30 ～ 80 メッシュの鱗片状天然黒鉛粉末 100 重量部を添加し、30 分間反応を行った。反応後、吸引濾過して酸処理黒鉛を分離し、該酸処理黒鉛を 300 重量部の水で 10 分間攪拌して吸引濾過するという洗浄作業を 2 回繰り返し、酸処理黒鉛から硫酸分を充分除去した。ついで、硫酸分を充分除去した酸処理黒鉛を 110℃ の温度に保持した乾燥炉で 3 時間乾燥し、これを酸処理黒鉛原料

とした。

酸処理黒鉛原料 100 重量部を攪拌しながら該酸処理黒鉛原料に、有機リン化合物としてフェニルホスホン酸の粉末を (1) 0.1 重量部、(2) 0.5 重量部、(3) 1.0 重量部、(4) 2.0 重量部、(5) 4.2 重量部、(6) 6.4 重量部、(7) 8.7 重量部、(8) 11.1 重量部それぞれ配合し、均一に攪拌混合して 8 種類の混合物を得た。これらの混合物をそれぞれ、1000℃の温度で 5 秒間加熱処理して分解ガスを発生せしめ、そのガス圧により黒鉛層間を拡張して膨張倍率 240 倍の膨張黒鉛粒子を得た。この膨張処理工程において、フェニルホスホン酸は膨張黒鉛粒子に分散含有されている。この膨張黒鉛粒子を圧延ロールに通してロール成形を施し、厚さ 0.38 mm の膨張黒鉛シートを作製した。この膨張黒鉛シートは、(1) フェニルホスホン酸 0.1 重量% 及び膨張黒鉛 99.9 重量%、(2) フェニルホスホン酸 0.5 重量% 及び膨張黒鉛 99.5 重量%、(3) フェニルホスホン酸 1.0 重量% 及び膨張黒鉛 99.0 重量%、(4) フェニルホスホン酸 2.0 重量% 及び膨張黒鉛 98.0 重量%、(5) フェニルホスホン酸 4.0 重量% 及び膨張黒鉛 96.0 重量%、(6) フェニルホスホン酸 6.0 重量% 及び膨張黒鉛 94.0 重量%、(7) フェニルホスホン酸 8.0 重量% 及び膨張黒鉛 92.0 重量%、(8) フェニルホス

ホン酸 10.0 重量% 及び膨張黒鉛 90.0 重量% を含んでいる。

実施例 9 ～ 12

前記実施例と同様にして、酸処理黒鉛原料を作製した。該酸処理黒鉛原料 100 重量部を攪拌しながら、該酸処理黒鉛原料に、有機リン化合物としてフェニルホスホン酸ジエチルの粉末を (9) 1.0 重量部、(10) 2.0 重量部、(11) 4.2 重量部、(12) 6.4 重量部それぞれ配合し、均一に攪拌混合して4種類の混合物を得た。これらの混合物をそれぞれ、1000℃の温度で5秒間加熱処理して分解ガスを発生せしめ、そのガス圧により黒鉛層間を拡張して膨張倍率 240 倍の膨張黒鉛粒子を得た。この膨張処理工程において、フェニルホスホン酸ジエチルは膨張黒鉛粒子に分散含有されている。

この膨張黒鉛粒子を圧延ロールに通してロール成形を施し、厚さ 0.38 mm の膨張黒鉛シートを作製した。このようにして作製した膨張黒鉛シートは、(9) フェニルホスホン酸ジエチル 1.0 重量% 及び膨張黒鉛 99.0 重量%、(10) フェニルホスホン酸ジエチル 2.0 重量% 及び膨張黒鉛 98.0 重量%、(11) フェニルホスホン酸ジエチル 4.0 重量% 及び膨張黒鉛 96.0 重量%、(12) フェニルホスホン酸ジエチル 6.0 重量% 及び膨張黒

鉛 9 4 . 0 重量 % を含んでいる。

実施例 1 3 ～ 1 6

前記実施例と同様にして、酸処理黒鉛原料を作製した。
該酸処理黒鉛原料 1 0 0 重量部を攪拌しながら、該酸処理黒鉛原料に、有機リン化合物としてジフェニルホスフィン酸の粉末を (1 3) 1 . 0 重量部、(1 4) 2 . 0 重量部、(1 5) 4 . 2 重量部、(1 6) 6 . 4 重量部それぞれ配合し、均一に攪拌混合して 4 種類の混合物を得た。これらの混合物を、1 0 0 0 ℃の温度で 5 秒間加熱処理して分解ガスを発生せしめ、そのガス圧により黒鉛層間を拡張して膨張倍率 2 4 0 倍の膨張黒鉛粒子を得た。この膨張処理工程において、ジフェニルホスフィン酸は膨張黒鉛粒子に分散含有されている。

この膨張黒鉛粒子を圧延ロールに通してロール成形を施し、厚さ 0 . 3 8 m m の膨張黒鉛シートを作製した。このようにして作製した膨張黒鉛シートは、(1 3) ジフェニルホスフィン酸 1 . 0 重量 % 及び膨張黒鉛 9 9 . 0 重量 %、(1 4) ジフェニルホスフィン酸 2 . 0 重量 % 及び膨張黒鉛 9 8 . 0 重量 %、(1 5) ジフェニルホスフィン酸 4 . 0 重量 % 及び膨張黒鉛 9 6 . 0 重量 %、(1 6) ジフェニルホスフィン酸 6 . 0 重量 % 及び膨張黒鉛 9 4 . 0 重量 % を含んでいる。

実施例 17 ~ 20

前記実施例と同様にして、酸処理黒鉛原料を作製した。該酸処理黒鉛原料 100 重量部を攪拌しながら、該酸処理黒鉛原料に、有機リン化合物としてフェニルホスフィン酸の粉末を (17) 1.0 重量部、(18) 2.0 重量部、(19) 4.2 重量部、(20) 6.4 重量部それぞれ配合し、均一に攪拌混合して4種類の混合物を得た。これらの混合物を、1000℃の温度で5秒間加熱処理して分解ガスを発生せしめ、そのガス圧により黒鉛層間を拡張して膨張倍率240倍の膨張黒鉛粒子を得た。この膨張処理工程において、フェニルホスフィン酸は膨張黒鉛粒子に分散含有されている。

この膨張黒鉛粒子を圧延ロールに通してロール成形を施し、厚さ0.38mmの膨張黒鉛シートを作製した。このようにして作製した膨張黒鉛シートは、(17) フェニルホスフィン酸 1.0 重量% 及び膨張黒鉛 99.0 重量%、(18) フェニルホスフィン酸 2.0 重量% 及び膨張黒鉛 98.0 重量%、(19) フェニルホスフィン酸 4.0 重量% 及び膨張黒鉛 96.0 重量%、(20) フェニルホスフィン酸 6.0 重量% 及び膨張黒鉛 94.0 重量% を含んでいる。

実施例 2 1 ～ 2 4

前記実施例と同様にして、酸処理黒鉛原料を作製した。該酸処理黒鉛原料 1 0 0 重量部を攪拌しながら、該酸処理黒鉛原料に、有機リン化合物としてリン酸エステル、具体的にはリン酸ジフェニルの粉末を（2 1）1 . 0 重量部、（2 2）2 . 0 重量部、（2 3）4 . 2 重量部、（2 4）6 . 4 重量部それぞれ配合し、均一に攪拌混合して4種類の混合物を得た。これらの混合物を、1 0 0 0 ℃の温度で5秒間加熱処理して分解ガスを発生せしめ、そのガス圧により黒鉛層間を拡張して膨張倍率2 4 0 倍の膨張黒鉛粒子を得た。この膨張処理工程において、リン酸ジフェニルは膨張黒鉛粒子に分散含有されている。

この膨張黒鉛粒子を圧延ロールに通してロール成形を施し、厚さ0 . 3 8 m mの膨張黒鉛シートを作製した。このようにして作製した膨張黒鉛シートは、（2 1）リン酸ジフェニル1 . 0 重量%及び膨張黒鉛9 9 . 0 重量%、（2 2）リン酸ジフェニル2 . 0 重量%及び膨張黒鉛9 8 . 0 重量%、（2 3）リン酸ジフェニル4 . 0 重量%及び膨張黒鉛9 6 . 0 重量%、（2 4）リン酸ジフェニル6 . 0 重量%及び膨張黒鉛9 4 . 0 重量%を含んでいる。

実施例 2 5 ～ 2 8

前記実施例と同様にして、酸処理黒鉛原料を作製した。

該酸処理黒鉛原料 100 重量部を攪拌しながら、該酸処理黒鉛原料に、有機リン化合物として亜リン酸エステル、具体的には亜リン酸トリフェニルの溶液を (25) 1.0 重量部、(26) 2.0 重量部、(27) 4.2 重量部、(28) 6.4 重量部それぞれ噴霧状に配合し、均一に攪拌混合して 4 種類の混合物を得た。これらの混合物を、1000℃の温度で 5 秒間加熱処理して分解ガスを発生せしめ、そのガス圧により黒鉛層間を拡張して膨張倍率 240 倍の膨張黒鉛粒子を得た。この膨張処理工程において、亜リン酸トリフェニルは膨張黒鉛粒子に分散含有されている。

この膨張黒鉛粒子を圧延ロールに通してロール成形を施し、厚さ 0.38 mm の膨張黒鉛シートを作製した。このようにして作製した膨張黒鉛シートは、(25) 亜リン酸トリフェニル 1.0 重量% 及び膨張黒鉛 99.0 重量%、(26) 亜リン酸トリフェニル 2.0 重量% 及び膨張黒鉛 98.0 重量%、(27) 亜リン酸トリフェニル 4.0 重量% 及び膨張黒鉛 96.0 重量%、(28) 亜リン酸トリフェニル 6.0 重量% 及び膨張黒鉛 94.0 重量% を含んでいる。

実施例 29 ～ 32

前記実施例と同様にして、酸処理黒鉛原料を作製した。該酸処理黒鉛原料 100 重量部を攪拌しながら、該酸処理

黒鉛原料に、有機リン化合物として次亜リン酸エステル、具体的にはジメチルホスホナイトの粉末を（２９）１．０重量部、（３０）２．０重量部、（３１）４．２重量部、（３２）６．４重量部それぞれ配合し、均一に攪拌混合して４種類の混合物を得た。これらの混合物を、１０００℃の温度で５秒間加熱処理して分解ガスを発生せしめ、そのガス圧により黒鉛層間を拡張して膨張倍率２４０倍の膨張黒鉛粒子を得た。この膨張処理工程において、ジメチルホスホナイトは膨張黒鉛粒子に分散含有されている。

この膨張黒鉛粒子を圧延ロールに通してロール成形を施し、厚さ０．３８ｍｍの膨張黒鉛シートを作製した。このようにして作製した膨張黒鉛シートは、（２９）ジメチルホスホナイト１．０重量％及び膨張黒鉛９９．０重量％、（３０）ジメチルホスホナイト２．０重量％及び膨張黒鉛９８．０重量％、（３１）ジメチルホスホナイト４．０重量％及び膨張黒鉛９６．０重量％、（３２）ジメチルホスホナイト６．０重量％及び膨張黒鉛９４．０重量％を含んでいる。

比較例 １ ～ ３

前記実施例と同様にして酸処理黒鉛原料を作製した。該酸処理黒鉛原料１００重量部を攪拌しながら、該酸処理黒鉛原料に濃度８４％のオルトリン酸水溶液を（１）０．３

3 重量部、(2) 0.99 重量部、(3) 1.66 重量部の割合で噴霧状に配合し、均一に攪拌して湿潤性を有する混合物を作製した。以下、前記実施例と同様の方法で、膨張倍率 250 倍の膨張黒鉛粒子を作製し、前記実施例と同様の方法で厚さ 0.38 mm の膨張黒鉛シートを作製した。この比較例で、酸処理黒鉛原料の配合したオルトリン酸は膨張処理工程において脱水反応を生じて五酸化リンを生成する。このようにして作製した膨張黒鉛シートは、(1) 五酸化リン 0.2 重量% 及び膨張黒鉛 99.8 重量%、(2) 五酸化リン 0.6 重量% 及び膨張黒鉛 99.4 重量%、(3) 五酸化リン 1.0 重量% 及び膨張黒鉛 99.0 重量% を含んでいる。

比較例 4 ～ 6

前記実施例と同様にして酸処理黒鉛原料を作製した。該酸処理黒鉛原料 100 重量部を攪拌しながら、該酸処理黒鉛原料に濃度 50% の第一リン酸アルミニウム水溶液

(4) 8.4 重量部、(5) 17.4 重量部、(6) 38 重量部をメタノール 30 重量部で希釈した溶液を噴霧状に配合し、均一に攪拌して湿潤性を有する混合物を作製した。以下、前記実施例と同様の方法で、膨張倍率 250 倍の膨張黒鉛粒子を作製し、前記実施例と同様の方法で厚さ 0.38 mm の膨張黒鉛シートを作製した。このようにして作

製した膨張黒鉛シートは、（４）第一リン酸アルミニウム 4.0 重量％及び膨張黒鉛 96.0 重量％、（５）第一リン酸アルミニウム 8.0 重量％及び膨張黒鉛 92.0 重量％、（６）第一リン酸アルミニウム 16.0 重量％及び膨張黒鉛 84.0 重量％を含んでいる。

上述した実施例 1 ないし実施例 3 2 及び比較例 1 ないし比較例 6 で得た膨張黒鉛シートについて、酸化消耗率を試験した。試験方法は、膨張黒鉛シートを 720℃の温度に保持した空气中に 3 時間放置したのちの該膨張黒鉛シートの重量減少率（％）で表示した。また、実施例 1 ないし実施例 3 2 及び比較例 1 ないし比較例 6 で得た膨張黒鉛シートの可撓性について試験した。試験方法は、図 1 に示す試験装置を用いて幅 10 mm、長さ 100 mm の膨張黒鉛シートを交互に 90 度の角度に曲げて当該シートが切断するまでの回数で示した。図 1 中、1 は膨張黒鉛シート、2 は 50 g の重り、3 は曲げ範囲を示す。これらの試験結果を表 1 ～表 10 に示す。

表 1

		実 施 例			
		1	2	3	4
膨張黒鉛		99.9	99.5	99.0	98.0
<有機リン化合物>					
フェニルホスホン酸		0.1	0.5	1.0	2.0
重量減少率 (%)		13.0	12.8	12.6	10.5
可撓性 (回)	長手方向	13	13	12	12
	幅方向	23	22	22	21

表 2

		実 施 例			
		5	6	7	8
膨張黒鉛		96.0	94.0	92.0	90.0
<有機リン化合物>					
フェニルホスホン酸		4.0	6.0	8.0	10.0
重量減少率 (%)		10.7	11.5	11.7	12.5
可撓性 (回)	長手方向	11	11	11	10
	幅方向	20	20	20	19

表 3

		実 施 例			
		9	10	11	12
膨張黒鉛		99.0	98.0	96.0	94.0
<有機リン化合物>					
フェニルホスホン酸ジエチル		1.0	2.0	4.0	6.0
重量減少率 (%)		12.3	10.7	10.5	11.5
可撓性 (回)	長手方向	12	11	10	10
	幅方向	22	21	20	20

表 4

		実 施 例			
		13	14	15	16
膨張黒鉛		99.0	98.0	96.0	94.0
<有機リン化合物>					
ジフェニルホスフィン酸		1.0	2.0	4.0	6.0
重量減少率 (%)		12.0	11.2	10.8	11.7
可撓性 (回)	長手方向	13	12	11	10
	幅方向	21	21	20	20

表 5

		実 施 例			
		1 7	1 8	1 9	2 0
膨張黒鉛		9 9 . 0	9 8 . 0	9 6 . 0	9 4 . 0
<有機リン化合物>					
フェニルホスフィン酸		1 . 0	2 . 0	4 . 0	6 . 0
重量減少率 (%)		1 3 . 0	1 1 . 4	1 1 . 0	1 2 . 0
可撓性 (回)	長手方向	1 3	1 2	1 2	1 1
	幅方向	2 2	2 1	2 0	2 0

表 6

		実 施 例			
		2 1	2 2	2 3	2 4
膨張黒鉛		9 9 . 0	9 8 . 0	9 6 . 0	9 4 . 0
<有機リン化合物>					
リン酸エステル(リン酸ジフェニル)		1 . 0	2 . 0	4 . 0	6 . 0
重量減少率 (%)		1 3 . 0	1 1 . 4	1 1 . 0	1 2 . 0
可撓性 (回)	長手方向	1 3	1 2	1 2	1 1
	幅方向	2 2	2 1	2 0	2 0

表 7

		実 施 例			
		2 5	2 6	2 7	2 8
膨張黒鉛		9 9 . 0	9 8 . 0	9 6 . 0	9 4 . 0
<有機リン化合物>					
亜リン酸エステル(亜リン酸トリフェニル)		1 . 0	2 . 0	4 . 0	6 . 0
重量減少率 (%)		1 3 . 0	1 1 . 6	1 1 . 2	1 1 . 8
可撓性 (回)	長手方向	1 3	1 2	1 2	1 2
	幅方向	2 1	2 2	2 0	2 0

表 8

		実 施 例			
		2 9	3 0	3 1	3 2
膨張黒鉛		9 9 . 0	9 8 . 0	9 6 . 0	9 4 . 0
<有機リン化合物>					
次亜リン酸エステル(ジメチルホスホナイト)		1 . 0	2 . 0	4 . 0	6 . 0
重量減少率 (%)		1 2 . 8	1 1 . 5	1 1 . 2	1 2 . 0
可撓性 (回)	長手方向	1 2 . 6	1 2	1 2	1 2
	幅方向	2 1	2 0	2 0	2 0

表 9

		比 較 例		
		1	2	3
膨張黒鉛		99.8	99.4	99.0
<リン酸>				
五酸化リン		0.2	0.6	1.0
重量減少率 (%)		43.0	18.0	17.2
可撓性 (回)	長手方向	13.0	12	11
	幅方向	22	22	21

表 10

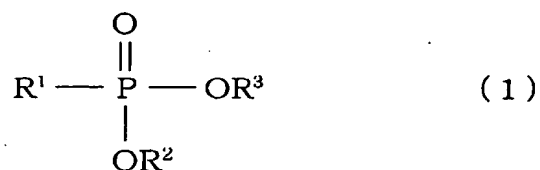
		比 較 例		
		4	5	6
膨張黒鉛		96.0	92.0	84.0
<リン酸塩>				
第一リン酸アルミニウム		4.0	8.0	16.0
重量減少率 (%)		45.0	41.2	28.6
可撓性 (回)	長手方向	12	10	10
	幅方向	22	20	19

以上の試験結果から明らかなように、実施例からなる耐熱性膨張黒鉛シートは、当該シート中に有機リン化合物として、フェニルホスホン酸（実施例1ないし8）、フェニルホスホン酸ジエチル（実施例9ないし12）、ジフェニルホスフィン酸（実施例13ないし16）、フェニルホス

フィン酸（実施例 17 ないし 20）、リン酸エステル（リン酸ジフェニル：実施例 21 ないし 24）、亜リン酸エステル（亜リン酸トリフェニル：実施例 25 ないし 28）、次亜リン酸エステル（ジメチルホスホナイト：実施例 29 ないし 32）を分散含有したことにより、比較例の膨張黒鉛シートと比較して、耐熱性が向上され、かつ 700℃を超える温度においても耐酸化消耗率が高いという効果を発揮するものであり、また本来具有する可撓性等の諸性質を何ら損うことなく同等の性質を具備するものである。

請求の範囲

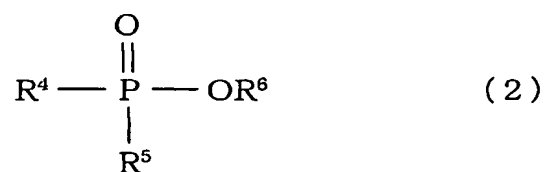
1. 有機リン化合物が0.1～10重量％の割合で分散含有されている耐熱性膨張黒鉛シート。
2. 有機リン化合物が、有機ホスホン酸及びそのエステル、有機ホスフィン酸及びそのエステル、リン酸エステル、亜リン酸エステル並びに次亜リン酸エステルから選択される請求の範囲1に記載の耐熱性膨張黒鉛シート。
3. 有機ホスホン酸及びそのエステルが下記一般式
(1) で表される請求の範囲2に記載の耐熱性膨張黒鉛シート。



〔式(1)中、R¹は炭素数1～10のアルキル基、炭素数6～18のアリール基又は炭素数1～10のアルキレン部と炭素数6～18のアリール部とからなるアラルキル基であり、R²及びR³は水素原子、炭素数1～10のアルキル基、炭素数6～18のアリール基又は炭素数1～10のアルキレン部と炭素数6～18のアリール部とからなるアラルキル基である。〕

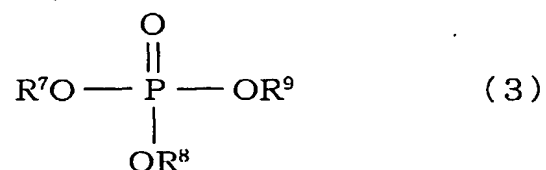
4. 有機ホスフィン酸及びそのエステルが下記一般式
(2) で表される請求の範囲2に記載の耐熱性膨張黒鉛シ

ート。



〔式（２）中、 R^4 は炭素数１～１０のアルキル基、炭素数６～１８のアリール基又は炭素数１～１０のアルキレン部と炭素数６～１８のアリール部とからなるアラルキル基であり、 R^5 及び R^6 は水素原子、炭素数１～１０のアルキル基、炭素数６～１８のアリール基又は炭素数１～１０のアルキレン部と炭素数６～１８のアリール部とからなるアラルキル基である。〕

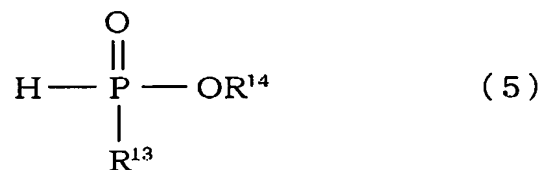
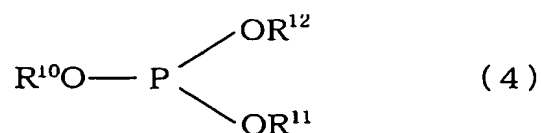
５．リン酸エステルが下記一般式（３）で表される請求の範囲２に記載の耐熱性膨張黒鉛シート。



〔式（３）中、 R^7 、 R^8 、 R^9 は、水素原子、炭素数１～１０のアルキル基、炭素数６～１８のアリール基又は炭素数１～１０のアルキレン部と炭素数６～１８のアリール部とからなるアラルキル基である。ただし、すべて水素原子の場合を除く。〕

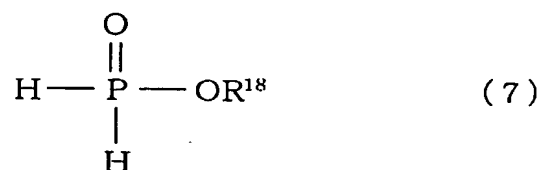
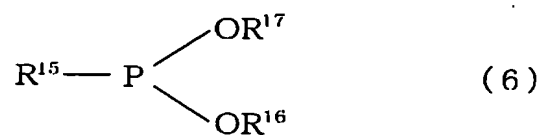
６．亜リン酸エステルが下記一般式（４）で表される亜リン酸トリエステル並びに下記一般式（５）で表される亜

リン酸ジエステル及び亜リン酸モノエステルから選択される請求の範囲 2 に記載の耐熱性膨張黒鉛シート。



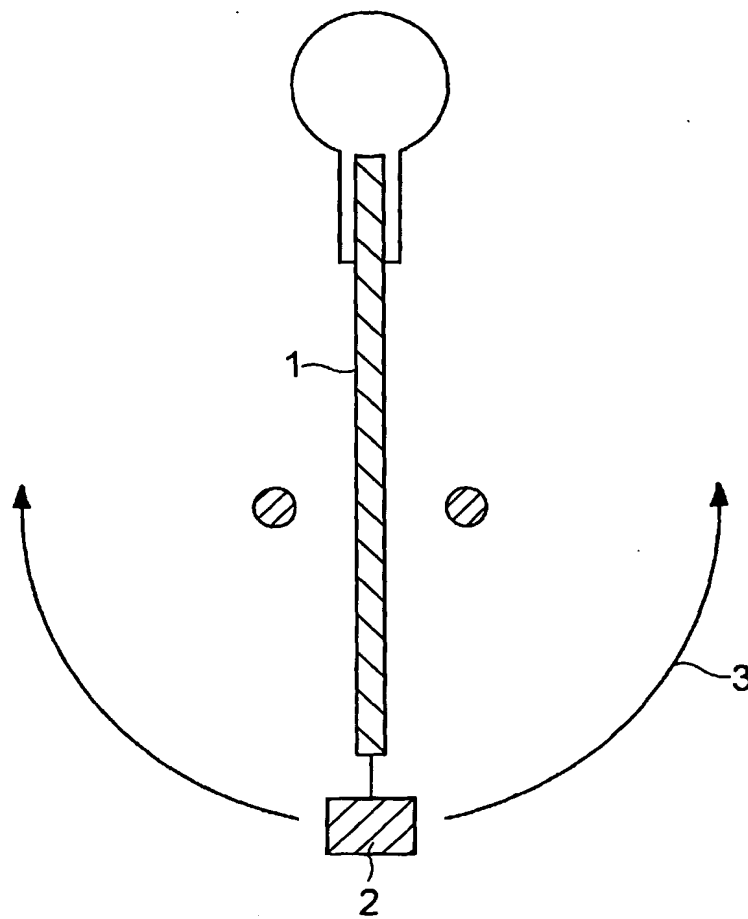
〔式 (4)、(5) 中、 R^{10} 、 R^{11} 、 R^{12} は、炭素数 1 ～ 10 のアルキル基、炭素数 6 ～ 18 のアリール基又は炭素数 1 ～ 10 のアルキレン部と炭素数 6 ～ 18 のアリール部とからなるアラルキル基であり、 R^{13} 、 R^{14} は、水素原子、炭素数 1 ～ 10 のアルキル基、炭素数 6 ～ 18 のアリール基又は炭素数 1 ～ 10 のアルキレン部と炭素数 6 ～ 18 のアリール部とからなるアラルキル基である。ただし、 R^{13} 、 R^{14} 共に水素原子の場合を除く。〕

7. 次亜リン酸エステルが下記一般式 (6) で表される次亜リン酸ジエステル (ホスホナイト) 又は下記一般式 (7) で表される次亜リン酸モノエステルである請求の範囲 2 に記載の耐熱性膨張黒鉛シート。



〔式（６）、（７）中、 R^{15} は、水素原子、炭素数１～１０のアルキル基、炭素数６～１８のアリール基又は炭素数１～１０のアルキレン部と炭素数６～１８のアリール部とからなるアラルキル基であり、 R^{16} 、 R^{17} 、 R^{18} は、炭素数１～１０のアルキル基、炭素数６～１８のアリール基又は炭素数１～１０のアルキレン部と炭素数６～１８のアリール部とからなるアラルキル基である。〕

1 / 1
FIG. 1



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/12256

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ C01B31/04

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
Int.Cl⁷ C01B31/04

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2004
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2004	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2004

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
CA (STN), JOIS (JSTPlus)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 10-101316 A (Sekisui Chemical Co., Ltd.), 21 April, 1998 (21.04.98), Claims; Par. Nos. [0012] to [0020] (Family: none)	1-7
X Y	US 5288429 A (BAYER AG.), 22 February, 1994 (22.02.94), Claim 1; column 1, lines 44 to 61; column 2, line 47 to column 3, line 7; examples 2, 3 & JP 5-201758 A Claim 1; Par. Nos. [0005], [0013]; examples 2, 3 & DE 4117077 A & EP 515892 A1 & CA 2069220 A & AT 124677 T	1 1-7

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier document but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search
06 January, 2004 (06.01.04)

Date of mailing of the international search report
20 January, 2004 (20.01.04)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/12256

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 1-252512 A (Union Carbide Sabisesu Kabushiki Kaisha), 09 October, 1989 (09.10.89), Claims; examples 4, 6 (Family: none)	1
X	US 5194198 A (BAYER AG.), 16 March, 1993 (16.03.93), Column 1, line 64 to column 2, line 8; examples 1, 4 & JP 4-228481 A Examples 1, 4; Par. Nos. [0008] to [0009] & DE 4016710 A & CA 2042969 A & EP 458150 A1 & ES 2064806 T & DK 458150 T	1
Y	EP 1211221 A1 (TOYO TANSO CO., Ltd.), 05 June, 2002 (05.06.02), Claims & WO 01/005703 A Claims & CN 1374927 T	1-7
Y	US 4146401 A (HITACHI CHEMICAL CO., Ltd.), 27 March, 1979 (27.03.79), Claims & JP 54-30678 B2 Claims & GB 1504841 A & CA 1090085 A & AU 1640676 A	1-7
A	JP 55-118987 A (Dainichi-Nippon Cables, Ltd.), 12 September, 1980 (12.09.80), Claim 1; page 1, right column, line 10 to page 2, lower left column, line 13 (Family: none)	1-7

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl.⁷ C 0 1 B 3 1 / 0 4

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl.⁷ C 0 1 B 3 1 / 0 4

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1922-1996年
 日本国公開実用新案公報 1971-2004年
 日本国実用新案登録公報 1996-2004年
 日本国登録実用新案公報 1994-2004年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

CA (STN), JOIS (JSTPlus)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP 10-101316 A (積水化学工業株式会社) 1998. 04. 21, 特許請求の範囲, 【0012】 - 【0020】 (ファミリーなし)	1-7
X Y	US 5288429 A (BAYER AKTIENGESELLSCHAFT) 1994. 02. 22, 請求項1, 第1欄44行 - 第61行, 第2欄第47行 - 第3欄第7行, 実施例2, 3 & JP 5-201758 A, 請求項1, 【0005】, 【0013】, 実施例2, 3 & DE 4117077 A & EP 515892 A1 & CA 2069220 A & AT 124677 T	1 1-7
X	JP 1-252512 A (ユニオン・カーバイド・サービシズ株式会社) 1989. 10. 09, 特許請求の範囲, 実施例4, 6 (ファミリーなし)	1

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

06. 01. 04

国際調査報告の発送日

20. 1. 2004

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

安齋 美佐子

4 G

9439

電話番号 03-3581-1101 内線 3416

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	US 5194198 A(BAYER AKTIENGESELLSCHAFT) 1993. 03. 16, 第1欄第64行-第2欄第8行,, 実施例1, 4 & JP 4-228481 A, 実施例1, 4, 【0008】 - 【0009】 & DE 4016710 A & CA 2042969 A & EP 458150 A1 & ES 2064806 T & DK 458150 T	1
Y	EP 1211221 A1(TOYO TANSO CO. Ltd.) 2002. 06. 05, 特許請求の範囲 & WO 01/005703 A 特許請求の範囲 & CN 1374927 T	1-7
Y	US 4146401 A(HITACHI CHEMICAL COMPANY, Ltd.) 1979. 03. 27, 特許請求の範囲 & JP 54-30678 B2, 特許請求の範囲 & GB 1504841 A & CA 1090085 A & AU 1640676 A	1-7
A	JP 55-118987 A(大日本電線株式会社) 1980. 09. 12, 請求項1, 第1頁右欄第10行-第2頁左下欄第13行(ファミリーなし)	1-7